

⑪公開特許公報 (A)

昭54-148705

⑫Int. Cl. ³	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開	昭和54年(1979)11月21日
C 07 B 29/00		16 A 4	6347-4H		
B 01 J 31/10		16 B 4	7059-4G	発明の数	2
C 07 F 9/02		16 C 4	7430-4H	審査請求	未請求
C 07 C 29/10		16 C 84	7457-4H		
C 07 C 41/02		13(9) G 411	7731-4H		(全 10 頁)
		16 B 92			
		16 C 92			

⑮オキシアルキル化プロセス

94563 オリンダ・バーテ・ゴート114

⑯特 願 昭54-47326

⑰出 願 人 バーレン・テクノロジー

⑱出 願 昭54(1979)4月19日

アメリカ合衆国デラウェアー19
808マーシャルトン・ボースト
・オフィス・ボックス・ナンバ
ー5028

優先権主張 ⑲1978年5月10日⑳米国(US)

㉑904502

㉒発 明 者 ロナルド・ジェイ・ヴオーハン
アメリカ合衆国カリフォルニア

㉓代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

明 細 書

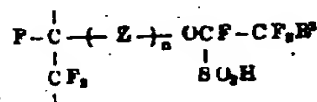
1 発明の名称

オキシアルキル化プロセス

2 特許請求の範囲

1 ヒドロキシル化合物をアルキレンオキシドと接触させることによつてヒドロキシル化合物をオキシアルキル化するプロセスにおいて、スルホン酸基をもつパーフルオロカーボンポリマーの存在下に前記ヒドロキシル化合物及び前記アルキレンオキシドを接触させることを特徴とするオキシアルキル化プロセス。

2 前記ヒドロキシル化合物が水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、オキシアルキル化脂肪族アルコール又はオキシアルキル化芳香族アルコールであり、前記アルキレンオキシドがエチレンオキシド又はプロピレンオキシドであり、そして前記パーフルオロカーボンポリマーが反覆単位



〔式中、 α は0、1もしくは2であり、 R^1 はフッ素もしくは炭素数1〜10のパーフルオロアルキル基であり、Zは $-\text{O}-\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_m-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ もしくは $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (α は1〜9の整数を示し、 m はフッ素もしくはトリフルオロメチルを示す)である〕を含むものである特許請求の範囲第1項記載のプロセス。

3 前記ヒドロキシル化合物が式 ROH〔式中、Rは水素、炭素数1〜20のアルキル基、フェニル、炭素数7〜30のアルキルフェニル、炭素数2〜20のヒドロキシアルキル又は式
ヒドロカルビル $-(\text{CH}_2)_q-$
〔式中、ヒドロカルビル基は炭素数1〜20であり、 q は2もしくは3であり、そして p は少なくとも1の整数である〕のヒドロカルビルオキシアルキルである特許請求の範囲第2項記載のプロセ

ス。

4. 前記アルキレンオキシドがエチレンオキシドであり、前記パーフルオロカーボンポリマーが四弗化エチレンとスルホン酸側基をもつパーフルオロビニルエーテルとの共重合体である特許請求の範囲第3項記載のプロセス。

5. 前記ヒドロキシル化合物が水、エタノールもしくはメタノールである特許請求の範囲第4項記載のプロセス。

6. ヒドロキシル化合物をオキシアルキル化するに当たり、

(1) 前記ヒドロキシル化合物を反応ゾーンで蒸発せしめ、

(2) 該蒸発とヒドロキシル化合物を加熱ゾーンを、通じて反応ゾーンに移すことによつて前記蒸発を促進せしめ、

(3) 該蒸発とヒドロキシル化合物を前記加熱ゾーンに運送して固形の不溶性酸触媒の存在下、オキシアルキル化条件下にて前記蒸発とヒドロキシル化合物を前記蒸発とヒドロキシル化合物

及びアルキレンオキシドと接触せしめることによつて前記ヒドロキシル化合物のモノオキシアルキル化誘導体を生成させ、

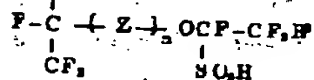
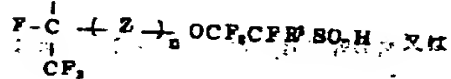
(4) 該モノオキシアルキル化誘導体及び未反応のヒドロキシル化合物を前記反応ゾーンに運送し、そして

(5) 前記モノオキシアルキル化誘導体を前記反応ゾーンから回収することを特徴とするオキシアルキル化プロセス。

7. 前記固形の不溶性酸触媒がスルホン酸側基をもつパーフルオロカーボンポリマーである特許請求の範囲第6項記載のプロセス。

8. 前記ヒドロキシル化合物が水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、オキシアルキル化脂肪族アルコール又はオキシアルキル化芳香族アルコールであり、前記アルキレンオキシドがエチレンオキシド又はプロピレンオキシドであり、そして前記パーフルオロカーボンポリマーが反復単位

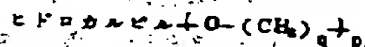
以下余白



〔式中、 \square は0、1もしくは2であり、R_pはフッ素もしくは炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であり、Zは $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ もしくは $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ (□は1~9の整数を示し、□はフッ素もしくはトリフルオロメチルを示す)である〕

を含むものである特許請求の範囲第7項記載のプロセス。

9. 前記ヒドロキシル化合物が式R₁OH〔式中、R₁は水素、炭素数1~20のアルキル基、フェニル、炭素数7~30のアルキルフェニル、炭素数2~20のヒドロキシアルキル又は式



〔式中、ヒドロカルビル基は炭素数1~20である

り、qは2もしくは3であり、そしてpは少なくとも1の整数である〕のヒドロカルビルオキシアルキルである特許請求の範囲第8項記載のプロセス。

10. 前記アルキレンオキシドがエチレンオキシドであり、前記パーフルオロカーボンポリマーが四弗化エチレンとスルホン酸側基をもつパーフルオロビニルエーテルとの共重合体であり、そして前記ヒドロキシル化合物が水、メタノールもしくはエタノールである特許請求の範囲第9項記載のプロセス。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は少なくとも一つのヒドロキシル基をもつ化合物のオキシアルキル化(オキシアルキレーション)プロセスに関する。更に詳しくは、本発明はスルホン酸側基をもつパーフルオロカーボンポリマーの存在下に前記オキシアルキル化を実施することに関する。

発明の背景

アルケンオキシド例えばエチレンオキシドとアルコールとの反応によつてオキシアルキル化アルコールが生成することは多年の間知られている。商業的には液状及びガス状のスルホン酸類及び硫酸類を触媒として使用している。このような触媒を含むために必要な反応器は非常に高価であり、更にオキシアルキル化生成物から前記触媒を分離することが困難である。

思ひに、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼンポリマー又はアンベリスト(Amberlyst)シリーズのスルホン化ポリマー(米国特許第3037052号)が従前の触媒の問題点を回避するであろうスルホン酸触媒物質の類として提供されている。しかしながら、これらの触媒物質は、数多くの欠点を伴うが故に業界において広く受け入れられるに至っていない。

例えば、重合開始剤に加えて不完全重合からの残留物が任意の反応条件、しかし最も緩和な反応条件下においてもスルホン化スチレン-ジビニルベンゼン樹脂から浸出する。更に、このスルホ

ン化重合体は一般にもろく砕けやすい物質であり慎重に取り扱わなければならない。このことは商業的規模で操作する場合の決定的な欠点である。別の欠点は前記ポリマーの比活性が低く、そのため比較的多量の触媒を使用しなければならないことである。

これらの触媒の最後の、しかし非常に重大な欠点は、夾雑物が硫酸(6N)又はそれと同等物で容易に除去されない場合には、当該触媒を簡単に再生もしくは再使用できない点である。これ以上厳しい処理は、通常、触媒を分解させる。

発明の要約

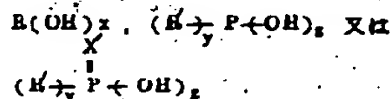
本発明者は、少なくとも一つのヒドロキシル基をもつ化合物が高比活性を有する可能性で容易に作れる触媒を用いて効率的かつ経済的にオキシアルキル化できることを見出した。この触媒は容易に再生でき、例えば研摩中で煮沸することによつて容易に再生でき、そしてその使用によつて反応の過程で生成する重合物ノールの量もとるに足らない。

本発明に従つたオキシアルキレーション反応は、スルホン酸類を含むパーフルオロカーボンポリマーの存在下ヒドロキシル化合物をアルケンオキシドと接触させることから成る。

発明の詳細な説明

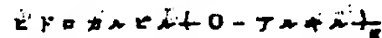
A. 反応体

本発明プロセスによつてオキシアルキル化することができるとヒドロキシル化合物は、一もしくはそれ以上のヒドロキシル(-OH)基を含む任意の有機化合物である。水もこのヒドロキシル化合物という語の範囲に含まれる。本発明の範囲内において使用される或る種のヒドロキシル化合物は、式



(式中、Bは水素もしくはヒドロカルビルであり、Rはヒドロカルビル、ヒドロカルビル-X-、もしくは水素であり、Xは酸素もしくは硫黄であり、xは整数、好ましくは1-6の整数であり(但し

Bが水素の時にはxは1である)、yは1-3の整数であり、yは3-xである。)によつて示すこともできる。特に興味深いのは、Bが水素、炭素数1-20のアルキル、フェニル、炭素数7-30のアルキルフェニル、炭素数2-20のヒドロキシルアルキルもしくは式



(式中、ヒドロカルビル基の炭素数は1-20であり、アルキルはエチレンもしくはプロピレンであり、そしてyは少なくとも一である)のヒドロカルビルオキシアルキルであるヒドロキシル化合物である。

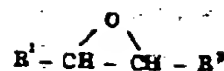
前記ヒドロキシル化合物のヒドロカルビル部分は、脂肪族環環族、芳香族又は2もしくはそれ以上の種類の炭化水素基の組合せとすることができ、このヒドロカルビルラジカルは、本発明の反応条件下においてヒドロキシル基より一層容易にアルケンオキシドと反応しない任意の置換体を含んでいてもよい。ヒドロカルビル基上への置換体は前記触媒を毒するような種類のものでもつて

はならない。避けなければならない置換基は商業者が容易に決定することができる。そのような典型的な基は、アミノ、メルカプト及び金属カルボキシレートである。オキシアルキル化反応に影響を及ぼすことなく、前記ヒドロキシ化合物のヒドロカルビル部分に存在することのできる置換基としてはニトロ、ヒドロカルビルオキシ、ヘロゲン、ホスホネート、ホスフェート、 $-\text{COOR}$ 、

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{CH}- \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 及び $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{NR}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ (R は、好ましくは、炭素数1~20の直鎖もしくは分岐アルキル、 H もしくはフェニルである)があげられる。

特に好ましいヒドロキシ化合物は、水、メタノール、エタノール、1-ドデカノール、1-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、フェノール及びアルキル化フェノール類である。

本発明の範囲内において使用されるアルキレンオキシドとしては、一般式



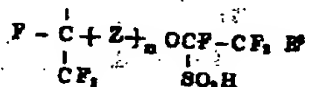
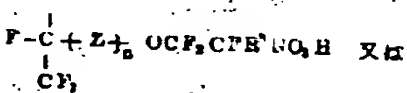
(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素もしくは炭素数1~20のヒドロカルビルを示し、又は R^1 及び R^2 は二つの炭素原子と一緒になつて5員もしくは6員の脂環式環を形成する)の中に包含されるものである。

本発明の範囲内において使用される典型的なアルキレンオキシドはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、1,2-ペンタレンオキシド、2,3-ペンタレンオキシド、1,2-ヘキシレンオキシド、3-メチル-1,2-ペンタレンオキシド、2,3-オクタレンオキシド、4-メチル-2,3-オクタレンオキシド、4-メチル-1,2-ヘキシレンオキシド及び3-メチル-1,2-ブチレンオキシドである。商業的な入手容易性の故にエチレンオキシドとプロピレンオキシドが好ましい。特にエチレンオキシドが好ましい。

B. 触媒

本発明のオキシアルキル化反応に使用される触

媒は、スルホン酸側基をもつパーフルオロカーボンポリマーである。好ましい触媒は次の繰り返し構造をもつパーフルオロカーボンポリマーである。



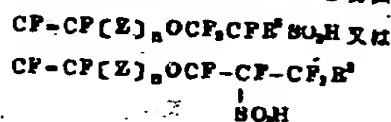
(式中、 Z は0、1もしくは2、 R^1 は $-\text{F}$ もしくは炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、 Z は $-\text{O}-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ もしくは $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ であり、 n は1~9の整数、 Y は $-\text{F}$ もしくはトリフルオロメチルである。)

有用なパーフルオロカーボンポリマー及びその調製法は米国特許第3,041,317号、同第3,282,875号、同第3,624,053号及び同第3,882,093号に記載され、これらの開示をこ

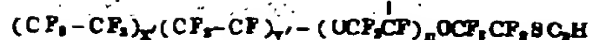
こ本明細書の中に参考文献として合併させるものとする。

上述構造の触媒は典型的には1000~500000ダルトンの分子量をもつ。

上記構造のポリマー触媒は様々な方法で調製することができる。コノリー等の米国特許第3,282,875号及びキャベナフ等の米国特許第3,882,093号に開示される一つの方法は、式



のビニルエーテル類をパーフルオロ化遊離ラジカル開始剤を用いてパーフルオロカーボン溶液中で重合させることから成る。このビニルエーテルは反応条件下で液体であるので、更に溶媒を用いることなく流状でビニルエーテルを重合又は共重合させることができる。重合温度は使用する開始剤に依存して -50°C + 200°C の間で変えることができる。圧力は特に臨界的ではなく、一般にガス状モノマーの前記フルオロカーボンビニルエ



ーテルに対する比を制御するために一般に使用される。適当なフルオロカーボン溶媒は業界公知であり、一般にはパーフルオロヘプタンもしくはパーフルオロシメチルシクロブタンのようなパーフルオロアルカン類もしくはパーフルオロシクロアルカン類である。同様にパーフルオロ化開始剤も業界公知であり、そしてパーフルオロペーオキシド及び昇化塩素である。ペーオキシドもしくはレドックス触媒を用いて水性媒質中で前記構造のビニルエーテルを重合させることもできる。使用する重合方法は水性媒質中で四酸化エチレンを重合させるために既に業界において確立されている方法に対応する。

上記構造のビニルエーテルを四酸化エチレン及び/もしくはパーフルオロα-オレフィンと共重合させることによっても本発明の触媒を調製することもできる。パーフルオロエチレンをスルホン酸基を含むパーフルオロビニルエーテルと重合させることによつて調製される好ましい共重合体は次の構造をもつ。

に、この触媒の寿命は従来のスルホン化樹脂触媒の寿命より相当長い。

本発明のこの樹脂を本発明プロセスに有用にするのに十分な触媒活性度を当該樹脂にもたせるためには、(1)当該樹脂を高塩でpKa値が0未満の酸、例えば110℃の温度で70%硝酸と接触させ、そして(2)当該樹脂を洗浄水が中性になるまで水で洗浄することによつて活性化させることが必要である。水がオキシアルキル化される反応体でない場合には、生成触媒を定重量になるまで乾燥して水を除去するか、又はアルキレンオキシドの蒸入前に、使用するヒドロキシル反応体を水を置換させることが必要である。

本発明に使用する触媒は使用後前述の方法と同じ方法を用いて洗浄することができる。この洗浄プロセスは反応の過程で生成する残基タームを除去したり、失われた触媒活性を回復させたり、又は触媒を異なる反応体と使用すべき場合に残基ヒドロキシル反応体を除去したりするのに使用することができる。

(式中、xは1もしくは2であり、そしてxのy'に對する比は約2~50である。)この構造のポリマーはイー・アイ・デュポン社からナフイオン(NAFION)商標の高標名で市販されている。この構造の触媒は固体相に高い濃度の酸基が得られるという利点を考える。

この触媒は本発明プロセスにおいて種々の物理的形状で使用することができる。即ち、シート、中空チューブ、6メッシュから400メッシュ未満までの粒子サイズの顆粒、繊維などの種々の物理的形状に作ることができる。この触媒は単独もしくは、例えば金属上に付着させることによるなどして担持させて使用することができる。この触媒は本発明の反応体混合物に不溶であり、そして本発明に用いる反応体混合物及び反応条件による失活に対して不活性である。このために、この触媒は反応体及び生成物から容易に分離される。更

C. 反応条件

本発明プロセスを用いてオキシアルキル化される前記ヒドロキシル化合物はスルホン酸側基をもつパーフルオロカーボンポリマーの存在下にアルキレンオキシドと接触される。反応ゾーンの温度及び圧力は所望生成物の製造を最大にするように保持する。一般には、ヒドロキシル化合物のヒドロキシル基当たり1個のオキシアル基を有する生成物を選定するが、或る場合にはヒドロキシル化合物にポリオキシアルキレン基を形成させるのも好ましいであろう。所望生成物を生成させるのに必要な反応体のモル比は当業者に自明であり、そして所望生成物に従つて変化する。

圧力及び温度も同様に所望生成物の達成のために調節される。換り蓋すが、各反応体の所望反応比の決定は業界における常範の範囲内である。温度は一般に0℃と150℃との間に保持する。本発明プロセスにおいて使用される反応は普通は大気圧で最も容易に実施される。しかし、所望なら

る。

モノオキシアルキル化ヒドロキシル化合物を溜む場合には、本発明の一部として提供される好ましい操作法を用いて99%までもしくはそれ以上の選択率で分離することができる。この好ましい方法はスルホン酸基をもつパーフルオロカーボンポリマーの使用に限定されない。この方法は、任意の不溶性固体酸触媒、即ち本発明プロセス条件下において反応体もしくは生成物に溶解しないか無視できる程度しか溶解しない固体の硫酸触媒を使用しても同様に適用できる。しかし、上記パーフルオロカーボンポリマーは前記したようなオキシアルキル化触媒としての特長の故に好ましい。

この好ましい定常状態の操作法は次のようにして実施できる。ヒドロキシル化合物を蒸発ゾーンにおいて加熱して蒸発させる。この蒸発混合物は次に触媒ゾーンを通して反応ゾーンに移り、そこで酸化させ、そしてその液を触媒ゾーンに運送して触媒ゾーンで蒸発したヒドロキシル化合物及び固体酸触媒の両者と接触させる。アルキレン

オキシドは蒸発ゾーン、反応ゾーンもしくは触媒ゾーンに導入する。反応条件はアルキレンオキシドが触媒ゾーンに成る程度存在するようにすることが必要である。

このヒドロキシル化合物とアルキレンオキシドが触媒ゾーンにおいて接触すると、モノアルキル化ヒドロキシル化合物が生成する。このモノオキシアルキル化触媒は次いで（未反応ヒドロキシル化合物との混合物として）蒸発ゾーンに運送され、そこでヒドロキシル化合物及びそのモノオキシアルキル化触媒の混合物の分留によって回収する（未反応ヒドロキシル化合物はオーバーヘッドで触媒ゾーンに送られる。

上記方法によつてポリオキシアルキル化触媒を實質上含まないモノ-オキシアルキル化ヒドロキシル化合物が連続的に製造される。このプロセスは、オキシアルキレーションによつて発生する反応熱を触媒ゾーンとは好適に分離させている蒸発ゾーンにおいて除かれるので、プロセス実施のために必要なエネルギー量も最小である。すなわ

ち、反応熱は触媒ゾーンにおいて蒸発熱に転化され、それによつて触媒部位の微視的な温度コントロールが保たれる。反応熱は蒸発ゾーンで除去され、使用する反応器の構造に非常な柔軟性を与え、かつ保守を容易にする。

この好ましい操作様式は、上記オキシアルキル化触媒が更にヒドロキシル化合物より大きい速度で上記アルキレンオキシドと反応するよりの場合に特に適当である。モノ-オキシアルキル化触媒に対する選択率はこの本発明プロセスによつて改良される。この方法において前記オキシアルキル化触媒は前記ヒドロキシル化合物より高い沸点をもたなければならぬ。更に前記アルキレンオキシドは、前記ヒドロキシル化合物もしくはそのオキシアルキル化触媒のいずれよりも十分に低い沸点、好ましくは少なくとも10℃低い沸点をもつていて未反応状態で蒸発混合物に運送されないのが好ましい。一般に、オキシアルキル化触媒とヒドロキシル化合物との間の沸点のどんな差、例えば少なくとも5℃の差でも本発明の好

ましいプロセスを実施するのに適当である。好ましくは、オキシアルキル化触媒はヒドロキシル化合物の沸点より少なくとも10℃高い沸点をもつのが望ましい。

上記プロセスの様々な変形態様が当業者には自明であろう。例えば、ヒドロキシル化合物を固体酸触媒が存在する同一のゾーンで蒸発させてもよいし、又は触媒の上方の点で蒸発させて重力によつて触媒ゾーン中に供給してもよい。

上記プロセスを実施するのに使用する装置は様々な設計のものでとすることができる。そのような形式の一つは以下に述べるようなものであり、反応器-分留器として設計される。以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明をこれらの実施例に限定するものではないことはいふまでもない。

例1-流動管反応器中のエチレンオキシドとエタノールとの反応

ポリプロピレン管(3×1/2" O.D. × 0.040" 壁厚)の内部に平行束としてナフィオン[®] (Nafion[®])

例1の反応器を逆流の方法でサイタマゼ、
モノーメ（0.50 $\frac{mol}{g}$ 、40℃）で平衡にさせた。
エチレンオキサイドを大気圧下に反応器入口部のサ
イポート流路計を通して導入した。重量を51で
に上げ、そこで反応が急速に進行するのを認めら
れた。エチレンオキサイドの反応が完了した反応器の
出口から若干のガスが逃げることが見られ、反応/反
応が不完全であることが認められた。収量は2.5
（重量/容積）2-エトキシエタノール中10%
ガスクロマトグラフ分析に供した。結果を第1表
に示す。

以下余白

第2表 流動反応器中のエチレンオキサイド
とモノーメの反応

第1表

結果を第1表に示す。

クロマトで分析した。

2-エトキシエタノールを用いてガスクロマト
付きシリカゲル中に収集し、そして内部標準とし
れたメチルアミン中で抽出した。モノーメは目盛
-エタノールで平衡状態にさせた（この場合はサ
イポートで抽出し、そして入口段の前のサイ
ポートで抽出し、100℃の70%割合で加熱するこ
とで抽出、6.71%抽出重量）を抽出した。この
抽出（0.008%、6.6本、504mg、中央

サンプル	エチレンオキサイド ($\frac{mol}{g}$)	T(℃)	η (重量/容積)	η (重量/容積)
1	2.5	40	0	0
2	2.5	51	2.1	トレーヌ
3	6	51	4.5	トレーヌ
4	12	51	8.3	トレーヌ
5	26	51	15.3	1.5
6	50	51	21.1	3.8

以下余白

サンプル	重量 (g)	エチレンオキサイド ($\frac{mol}{g}$)	モノーメ ($\frac{mol}{g}$)	η (重量/容積)	η (重量/容積)
1	30	3-3.5	0.56	0.6	1.8
2	10	3-3.5	0.56	4.2	3.3
3	15	8	0.56	6.8	5.3
4	7	14	0.56	11.9	7.7
5	17	14	0.56	17.5	9.6
6	6	14	0.56	23.8	15.5
7	17	23	0.56	29.5	12.3
8	11	23	0.56	30.1	8.8
9	30	35-37	0.56	37.9	8.8
10	10	34	0.56	42-43	8.8
11	23	45	0.56	47	8.8
12	19	57	0.56	43	8.8
13	19	72-75	0.56	43	8.8
14	12	72-75	0.56	43	8.8
15	21	72-75	0.56	43	8.8
16	8	72-75	0.56	43	8.8
17	36	35	0.28	29.6	8.8
18	5	35	0.28	20.5	8.8
19	20	47	0.28	24.7	8.8
20	13	43	0.28	24.7	8.8
21	18	43	0.28	24.7	8.8
22	10	43	0.28	24.7	8.8
23	18	43	0.28	24.7	8.8
24	10	43	0.28	24.7	8.8

1 (部分標準化-メソッド)

-分置 中での反応

外部シヤキノイドを真空にした8球フー

(Allib) コフツチーの反応、70.5分置

を用いて80-100℃で処理して水素置に転化

させして洗浄水が中性になるまで水洗した

たナフイオン置換(全量9.8g、置換効率)をゆ

る(充満した)。この置換率は、(上向き)置換

計用置換つきの50.0ml(9.8g)フラスコ、

30x30cmのビフロー(vigroex)カラ、新

熱及び置換付の短い置換管から成る置換-分置

装置の頂部に取付けた。置換コフツチー及び

置立ち器(bubbler)を置換装置フーの頂部に

接続して排出ガスを置換しかつ反応管を置換ソ

ーベに運送した。フラスコ中水100ml、

NaHCO_3 50g及び若干の排風用フラスコを投入し

た。置換管を通しての置換が行なわれ、次いでエ

チレンジキヤノイドを置換管を通して置換管の下

管中に投入した。置換を30ml/分、18時間保持

し、そして60ml/分上げて2時間置換し、更

80ml/分、7.5時間保持した。エチレンジキヤノ

イドは紅褐色で停止したが、置換は維持した。エチ

レンジキヤノイドを80ml/分、更に8時間置換し始めた。

反応はフラスコ内容物の沸点19.7℃(780mm

Hg)で停止した。フラスコ内容物(340.0g)大

部分が30x10cmのビフローカラを通して置換

され、置換I A後の結果を得た。

置換I A後

10

15

20

I Aにおける置換物の高オキソイダー(0.1)

含量はエチレンジキヤノイドの置換効率及び分置カラ

△O基準の置換を研究を導いた。

上記置換の反応後、分置物のフラスコ内容物を除

いた後、置換管とフラスコ中の新しい水で1時間置

換洗浄し、としてフラスコ内容物を除去して

NaHCO_3 50gを含む新しい置換水100mlで置

換した。再び置換させ、そしてエチレンジキヤノ

イドを16ml/分の流速で150時間置換した。その時

のフラスコ内容物の沸点は18.3℃(730mmHg)

であった。少量のオキソイダーを分析のため除去し、

残りのフラスコ内容物(314.3g)を1x30cmの

フラスコで置換し(730mmHg)、置換I B後

置換I B後

15

10

5

分	時	温度 (°C)	沸点 (°C)	重量 (g)	折光率 (D)	物質
1	98-186	156-195	16.1	5.1		
2	186-193	193-197	6.3	2.0		
3	193-200	197-218	254.5	81.1		HOCH ₂ CH ₂ OH
4	200-241	218-248	13.4	4.2		
5	241-253	248-308	18.3	5.2		HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl
6	253-266	305-320	2.1	0.7		
7			4.7	1.5		

以下余白

特開昭54-148705 (9)

上記触媒部を上述のようにして再洗浄し、反応器-分留器に使用したビゴローカラムをステンレススチールヘリツクスを充填した30×2mのジヤケット真空分留カラムで置き換えた。ポット中に蒸留水50ml及びNaHCO₃50gを用いて還元させた。エチレンオキシドを10-14ml/分の流速で導入し、ポット内容物が沸点195℃(730mmHg)に到達するまで航行した。生のポット内容物のガスクロマトグラフィー(カルボワックス20Mカラム)は僅かトレースのジエチレングリコールの存在を示したのみで、単一の有機ピーク(>99%)はエチレングリコールであった。

対照(無触媒)

上記反応器-分留器に水100ml、NaHCO₃50g及び洗浄用チップを装入した。触媒部はナフイオン[®]銀触媒のない同一のグリーンコンデンサー(外周ジヤケット真空)で置き換えた。この部分を通して反応を行わせ、次にエチレンオキシドを18ml/分の流速で導入した。最初沸立ち音を通して僅かにガスの流速が認められたが、一時間以

内に速いガス流速が確立された。エチレンオキシドの流れを6時間継続した。ポット内容物の重量減は2.1gで極く僅かのトレースの有機物質、主にエチレングリコールがガスクロマトグラフィーで検知された。

例4-エチレンオキシドとメタノールとの一併

型反応器-分留器での反応

直管コンデンサーの内部に平行なナフイオン[®]銀線の束(0.006"径、180cm長45根、その中央部の点で吊下、4.48g重量)を装入し、外周のジヤケットを真空にした。この触媒は例1に述べたようにして調製し、そして組立てた(ステンレススチールヘリツクス充填分留器を備えた)反応器-分留器をメタノールで洗浄して触媒を平衡にした。反応器を冷却し、ドレンアウトした。ポット内容物をNaHCO₃50gを含む新たなメタノール80.1gで置換した。触媒部を通して蒸流させた後、エチレンオキシドを100-200ml/分で8.24時間にわたって導入した。ポット内容物の沸騰温度が126.5℃(730mmHg)に到

達した時点で反応を停止し、反応器をドレンアウトした。ポット内容物(2036g)の一部(2021g)を30×1mの真空ジヤケット付ビゴローカラムで蒸留し(730mmHg)、第1A表に示す結果を得た。

以下余白

エチレンオキシド流量15~20cc分を用いる
 第2の実例では反応を完結させるのに相応した
 長い時間(46時間)を要した。ガスクロマトグ
 ラフ分析(カルボワックス20Mカラム)の結果、
 トレースの残留メタノールのほかは唯一の有機生
 成物は2-メトキシエタノールであることが認め
 られた。

例5-エチレンオキシドとエタノールとの一体

反応器-分留塔での反応

例4のようにして反応器及び反応器-分留塔を
 調整し、そして逐次下エタノールで平衡化した。
 ポットの内容物を所定を逐次エタノール70.4g
 で置換し、反応器を送して置換を行わせた。エチ
 レンオキシドを15~25cc分の流量で32時間
 にかわつて導入した。ポット内容物の沸騰温度は
 132℃(730mmHg)に上昇した。ポット内容
 物(合計132.5g)の少量のサンプルを分析のた
 め採取した。残部(132.1g)は30×1mm真空
 ジャケット付ビゴローカラムを通して蒸留し、第
 7表に示す結果を得た。

以下空白

成分	頂部温度 (℃)	ポット温度 (℃)	正味重量 (g)	生成物 の%	備 考
1	65-122	124-150	7.2	3.6	
2	122-124.5	128-158	173.5	85.8	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH
3	124.5-191	158-190	0.8	0.4	
4	191-194	190-262	14.1	7.0	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H
残部			5.4	2.6	

第 V 表

成分	頂部温度 (℃)	ポット温度 (℃)	正味重量 (g)	生成物 の%	備 考
1	76.5-126	117-136	11.0	8.3	
2	126-133	135-136	2.4	1.8	
3	133-135	135-195	163.1	82.4	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH
4	136-189	195-279	5.5	4.2	
ポット残渣			1.0	2.5	

以下空白

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—117208

⑫ Int. Cl.

C 08 F 20/34

B 01 J 31/08

47/00

識別記号

庁内整理番号

7308—4 J

7059—4 G

7918—4 G

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月12日

発明の数 1

審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 反応性芳香族系を有する重合体の製造方法

⑮ 特 願 昭58—85

⑯ 出 願 昭50(1975)10月30日

優先権主張 ⑰ 1974年10月30日 ⑱ チェツコス
ロヴァキア(CS) ⑲ P V 7412—
74

⑳ 1974年10月30日 ㉑ チェツコス
ロヴァキア(CS) ㉒ P V 7413—
74

㉓ 1974年10月30日 ㉔ チェツコス
ロヴァキア(CS) ㉕ P V 7414—
74

⑳ 特 願 昭50—129972の分割

㉖ 発 明 者 ミロスラフ・ブレハ

チエコスロヴァキア国ブラハ市

2 ルブランスカ46番

㉗ 発 明 者 スデネク・ブリチタ

チエコスロヴァキア国ブラハ市

3 コネグオーヴァ63番

㉘ 出 願 人 チエコスロヴァキア・アカデミ

ー・ヴェド

チエコスロヴァキア国ブラハ市

1 ナロドニ3番

㉙ 代 理 人 弁理士 米原正章

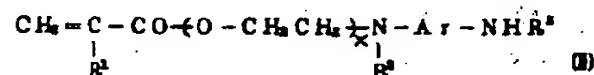
明 細 書

1 発明の名称

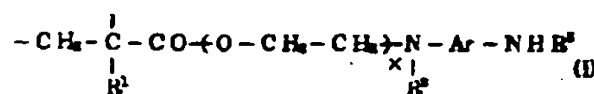
反応性芳香族系を有する重合体の製造方法

2 特許請求の範囲

一般式 I



(ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、 R^3 はアシル基、カルボキシ基またはスルホ基、 Ar は二官能性芳香族残基、また、 $x=1\sim4$ である。)で表わされる単量体をフリーラジカル重合するか、またはアクリル系もしくはメタクリル系単量体、ビニル単量体、二官能性単量体またはOH基含有単量体と共重合することを特徴とする下記一般式 I



(ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Ar および x は前

記のとおり)で表わされる構造単位を有する重合体または共重合体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

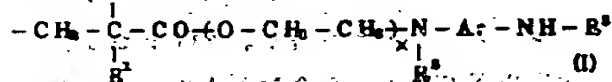
本発明は、系の多面的化学反応性を可能ならしめる β - γ -エニレンジアミン骨格をその側鎖に有する合成重合体及びその製造方法に関するものである。

技術的にも、また、利用する分野においても重要な数多くの製品に用いられる原料としての反応性官能基含有重合体への関心のゆえに、反応性重合体の製造は急速な発展を遂げた。これらの重合体は、一方では、機能的な重合体骨格の反応性を化学的反應を逐次行なうことによつて調整されたり、他方、適当な単量体をさらに別の反応の可能な反応性基と共重合させたりして調整される。

このようにしてあらかじめ形成された重合体は、さらに化学的に変化を受けて生物化学的用途や、工業的用途などに有用な物質に変換されるのである。

これらは、その側鎖に脂肪族または芳香族系の第一級アミノ基を有する物質として調製されたもので、このアミノ基は、たとえば、芳香族アミノ基をジアゾ化して結合性を与え、適当な基（substrate）とのカップリングを行うために有効なものである。しかし、これらの系の多くは特定の用途にしか用いられない。それに加えて、変性のための反応が定量性を欠くことや対応する共重合性単量体が好適性を欠く反応性を有したりするため、いくつかの反応では不完全な製品にしかならない。

本発明の目的は、下記一般式I



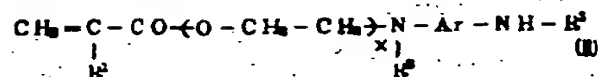
（ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、 R^3 はアリール基、カルボキシ基またはスルホ基、 Ar は二官能性芳香族基、そして $x=1\sim4$ である。）の構造単位を有し、その側鎖に反応性芳香族系を有する重合体を提供することにある。

造を目的とするいくつかの反応を可能ならしめる重合体を調製せしめるものである。好適な共重合反応性比に調しても、とくに、アクリレート類やメタクリレート類を用いることで、高い含有率で反応性を有する上記規定の構造体物質が調製される。また、共重合体は、他のタイプの単量体、たとえば、スチレン、ジビニルベンゼンおよびその誘導体、イソプレン、ブタジエンなどとも調製できる。

反応系の物質として好ましいのは、すなわち、親水性の単量体、たとえば、グリコール、ポリグリコールないしグリセリンのエステル類などのように側鎖にヒドロキシ基を有するエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドないしN-置換アクリルアミドやメタクリルアミド類などのアミド類、さらにメタクリル酸ないしアクリル酸などとの共重合反応である。

ジビニルベンゼン、エチレンジグリコールジメタクリレートまたはメチレンビスアクリルアミドなどの多官能性単量体による共重合反応で

不発明に係る重合体、下記一般式I



（ただし、各符号の意味は前記と同様）で表わされる単量体を、フリーラジカル重合の開始剤の存在下、その開始剤の分解温度ないしそれ以上の温度でフリーラジカル重合せしめて調製される。

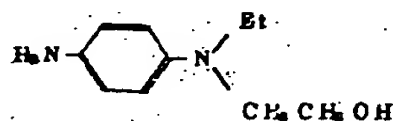
それ以外の共重合単量体としては、メタクリルないしアクリル系の単量体、たとえば、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらのエステル類、およびブタジエン、イソプレン、スチレンなどのビニル化合物などが好適に用いられる。

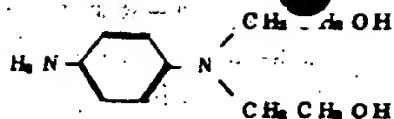
重合は、大きな内部表面積を有する多孔質の重合体粒子を形成するように重合体の調製と溶解剤の存在下ないし懸濁剤の中で行うのが好都合である。

本発明は、その共役的組成含有基による化学反応性のゆえに、特異な性質を備えた製品の製

えられる三次元の網目構造を有する共重合体の調製によれば、不溶性の均一ないし不均一共重合体製品が得られる。適当な溶媒の存在下で行えば、大きい内部表面積と多孔性を備えた重合体が形成され、これらの物性はその製品の用途をいろいろに換しうるもので、例えば、小さい球状粒子の形に調製されれば、クロマトグラフ用や触媒用、さらにまたイオン交換用となる。このようにあらかじめ成形された重合体は、またさらに化学的な変性を受けて生物化学上および工業的用途に有用な物質に交換される。

前記した一般式Iのp-フェニレンジアミン骨格を有する単量体は、不飽和有機酸の塩化物（たとえば、アクリロイルクロライドまたはメタクリロイルクロライド）と以下のタイプのp-フェニレンジアミンのヒドロキシ誘導体とを反応させてえられる。





ただし、遊離の第一級アミノ基は、公知の反応例えばアシル化などにより、アシル基、カルボキシル基またはスルホ基によりブロックされていることが必要である。

上記の単量体は、またN-アルキルアニリンまたはアニリンのエトキシ化誘導体を合成し、ついで、ニトロソ化し、還元し、ついで、不飽和有機酸の塩化物、たとえば、アクリロイルクロライドまたはメタクリロイルクロライドとの反応によつても調製される。

この単量体の調製用には、多くの出発化合物が採用しうる。まず、写真化学などでよく用いられるp-フェニレンジアミン類の通常の化合物など単純な基礎原料となる。

このタイプの単量体の特徴は、通常の単量体との好適な共重合反応性比を有することである。これらは同時に一官能ないし二官能の単量体と

添加され、ついで温度を25～30℃に保ちつつ10時間撹拌反応した。5倍の水で希釈したのち、油分を分離し、トルエンとエタノール-水混合物とからの再結晶により結晶製品（融点93～94℃）がえられた。

単量体の合成例2

出発物質としてN-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンの酢酸塩、硫酸塩または塩酸塩をそれぞれ用い、メタクリロイルクロライドと反応せしめたほかは合成例1と同様に行なつた単量体を調製した。

単量体の合成例3

N-エチルアニリン(0.5モル)をオートクレーブ中で0.6モルのエチレンオキシドと混合し、ついで、シールし、窒素で30気圧まで加圧し、130℃にて2時間加熱した。エトキシエチル化された製品がN-エチルアニリンに対し95%の収率でえられた。この製品を5℃の温度で亜硝酸ナトリウムとニト

して調製され、その結果として溶液中に可溶性の線状の重合体の製造や不溶性の架橋された重合体の製造用に用いられる。

本発明による重合体は、イオン交換体、化学反応の触媒、生物化学的用途などに有効に用いられる。p-フェニレンジアミン骨格を有する単量体および重合体合成法は、以下の実施例にてさらに説明されるが、これらの実施例に本発明が限定されるものではない。

単量体の合成例1

N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン(560g)を45℃で2Lの水に溶解し、230gの無水酢酸を撹拌下に加え、混合物を水酸化ナトリウムで中和し、さらにアルカリ性にした(pH=9)。3倍量の水で希釈したのち、結晶物（融点133℃）がえられ、これをさらに無水ピリジン媒体中でメタクリロイルクロライド(10%過剰)と反応させた。メタクリロイルクロライドは、5℃にて1時間内で反応混合物中に

ロソ化反応に供せしめ、ついで、塩酸中スズで還元し、さらに合成例1におけると同様にメタクリル化処理した。

実施例1

N-エチル-N-(2-メタクリロイルエチル)-N-アセチル-p-フェニレンジアミン5gを10gのメチルセロソルブ中に溶解し、0.01gのアゾビスイソブチロニトリルを加えた。混合物は窒素でフラッシュし、60℃で重合した。えられた重合反応液はエーテルで希釈沈殿処理した。重合体はメチルセロソルブ、アセトンおよび稀塩酸に可溶であつた。

実施例2

N-エチル-N-(2-メタクリロイルエチル)-N-アセチル-p-フェニレンジアミン2.6gを2.7gのエチレンジリコールモノメタクリレートおよび0.1gのアゾビスイソブチロニトリルと混合した。50℃で重合反応で固いつやのある物質がえられた。

実施例 3

N-エチル-N-(2-メタタリロイルエチル)-N-アセチル-p-フェニレンジアミン1gを4gのメチルメタタリレートに溶解し、1.3重量部のアゾビスイソブチロニトリルを加えた。混合物を窒素存在下アンブルにシールし、そして50℃で10時間の重合反応ののち、ガラス状の重合体のブラグをえた。

実施例 4

N-ヒドロキシエチル-N-(2-メタタリロイルエチル)-N-アセチル-p-フェニレンジアミン1.5gを4.5gのエチレンジアリコールモノメタタリレートに溶解し、0.006g(すなわち0.1重量部)のアゾビスイソブチロニトリルを加えた。混合物は、二つの平行な平板によつて形成された重合反応用器に移された。60℃で8時間の重合反応ののち、重合体は均一な板としてえられた。

実施例 5

31.9gのエチレンジアリコールジメタタリレート、29.4gのエチレンジアリコールモノメタタリレート、20.4gのN-エチル-N-(2-メタタリロイルエチル)-N-アセチル-p-フェニレンジアミンおよび0.82g(単量体当り1重量部)のアゾビスイソブチロニトリルよりなる重合反応混合物を、98.5gのシクロヘキサノールおよび9.7gのドデカノールとともに、反応器中600gの水と6gのポリビニルピロリドンとの反応媒体中で、まず2時間は50℃の温度で、ついで、8時間65℃で重合反応せしめた。多孔質のゲル粒子がえられ、その比表面積は150 cm^2/g を示した。

特許出願人 チェコスロヴァキア、アカデミー、ヴエド

代理人 弁護士 米 原 正 章

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-320009

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 31/10

Z 8017-4G

C 0 7 C 37/20

39/16

8930-4H

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-92850

(22)出願日 平成6年(1994)4月7日

(31)優先権主張番号 P 4 3 : 1 2 0 3 9 . 3

(32)優先日 1993年4月13日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン(番地なし)

(72)発明者 クラウス・ベルク

ドイツ47798クレーフエルト・ハンザシュ
トラッセ124

(72)発明者 ゲオルク・マラメト

ドイツ47800クレーフエルト・ペテルシュ
トラッセ22

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ビスフェノール A合成用に最適化されたイオン交換樹脂床

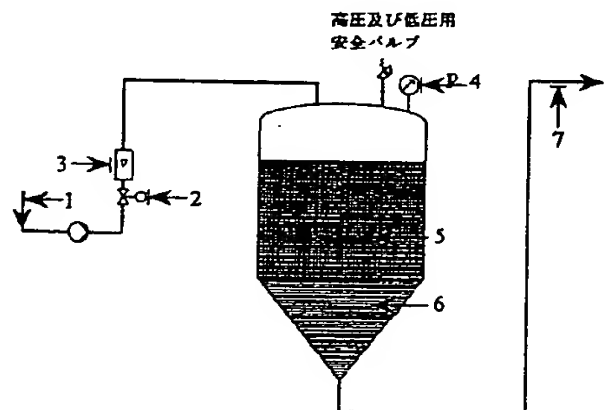
(57)【要約】

【目的】ビスフェノールA製造用固定床反応器の容積/
時間収率を向上(改善)させる。

【構成】a) 樹脂床全体容積の75%~85%を占め
る下層部が低架橋度(≤2%)の樹脂、及び

b) 該樹脂床全体容積の15%~25%を占める上層部
が、より高度の架橋度(≥2%≤4%)を持ち、さらに
それが持つスルホン酸基の1~25モル%がアルキル-
SH単位を持つ化合物で覆われていてもよい(イオンの
固定)樹脂、または

c) 低架橋度(≤2%)であるが、それが持つスルホン
酸基の1~25モル%がアルキル-SH基単位(イオン
的固定)を持つ化合物で覆われている樹脂のいずれかか
らなることを特徴とする、ゲル状またはマクロポーラス
状スルホン酸型イオン交換樹脂を柱状の固定床反応器に
充填した、フェノールとアセトンからビスフェノールA
を製造するための固定床反応器の容積/時間収率を増加
させるためのイオン交換樹脂床。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 下層部が低架橋度 ($\leq 2\%$) の樹脂からなり、そして樹脂床全体容積の75%~85%を占め

b) 該樹脂床全体容積の15%~25%を占める上層部が、より高度の架橋度 ($\geq 2\% \leq 4\%$) を持ち、さらにそれが持つスルホン酸基の1~25モル%がアルキル-SH単位を持つ化合物で覆われていてもよい (イオンの固定性) 樹脂からなるか、または

c) 低架橋度 ($\leq 2\%$) であるが、それが持つスルホン酸基の1~25モル%がアルキル-SH基単位 (イオンの固定) を持つ化合物で覆われている樹脂からなる、ことを特徴とする、ゲル状またはマクロポーラス状スルホン酸型イオン交換樹脂を円筒状の固定床反応器に充填した、フェノールとアセトンからビスフェノールAを製造するための固定床反応器の容積/時間収率を増加させるためのイオン交換樹脂床。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はビスフェノール A 製造用固定床反応器の容積/時間収率を向上 (改善) する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 イオン交換樹脂触媒を用いてビスフェノール A を合成する方法は既知である (例えば、米国特許第4,391,997号、同第4,400,500号、同第4,590,303号、特開昭 57-72972号、ポーランド特許出願公開第96436号、チェコスロバキア特許出願公開第183,069号、ヨーロッパ特許出願公開第210,366号、その他を参照)。

【0003】 過剰のフェノールとアセトンの混合物を、(ポリスチレンをベースにした) スルホン酸イオン交換樹脂充填の円筒状固定床を通過させビスフェノール A (BPA) を工業的に製造する方法が知られている。該混合物の流れの方向は上向き、下向きのいずれでもよく、必要に応じて選択されるが、これら流れ方向にはそれぞれ利点、不利点がある。流れ方向が下向きの場合にはイオン交換樹脂床での圧力損失がおき、それが生産量の減損の原因になり大きな問題となっている。該圧力損失は、例えば、使用されるイオン交換樹脂の圧縮性によって引き起こされるものである。球状の該樹脂粒子は圧力がかかることによりレンズ状に変形し、それが生産量の指数的減損の原因になっている。

【0004】 触媒床を強く圧縮すると流れ偏流路 (チャンネル) ができやすくなり、該反応器を通過する流れが不均一になり、従って、使用に供された触媒の全量が十分に利用されなくなる。

【0005】 本発明者らは、スルホン酸イオン交換樹脂が大量に充填された円筒状の固定床反応器を用いてアセ

トンとフェノールからビスフェノール A を工業的に製造する場合の該圧力損失を大幅に制限できる方法を見いだした。これにより該固定床の容量をかなり大きくすることが可能になった。その容量はもはや供給量およびそれによってもたらされる圧力損失によって制限を受けるものではなく、アセトンの転換率によって決定されるようになった。

【0006】 このような水力学上の問題は特に低架橋度 ($\leq 2\%$) のスルホン酸型イオン交換樹脂で見られるが、一方ではこのようなイオン交換樹脂はビスフェノール A を合成する時、反応性と選択性に関しては最適の性能を示す。相当する床での比較ではより高い架橋度 ($\geq 2.5\%$) を持つイオン交換樹脂では、架橋度の上昇と共に水力学上の問題は減少するが、BPAの合成においてこのような樹脂が持つ反応性と選択性もまたかなり低下してしまう。

【0007】 緩く架橋した樹脂を用いた床の該水力学上の性質を改善する一つの方法として該スルホン酸基をカチオン類で覆う方法がある。NH₄⁺、CH₃⁺、CH₃⁺、SH⁺で一部分を覆う方法又は、例えばドイツ特許出願公開第3,619,450号及び米国特許第3,394,089号明細書に記載された方法に類似した方法が特に有利である。イオン交換樹脂の脆化及びそれによる剛性の増加に加えて、BPAの合成における該基の触媒作用が認められる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこのような系は、その有効期間が全く修飾していない樹脂系のそれと比較して共触媒単位の不活性化作用のため約1/10にも短縮されてしまい、経済的でない。また引き続いて行う大量のレバチット (Lewatit) (イオン交換樹脂) の再生は時間も費用も要するものであり、さらにまたBPAの生産量を保つために等量の大量の新鮮なイオン交換樹脂と置換する必要がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはそれぞれの樹脂の有利な点を組み合わせて最適化した樹脂床モデルを見いだした。該反応器中のイオン交換樹脂床の下層 (容量で75~85%) は非修飾で低架橋度 ($\leq 2\%$) のスルホン酸型イオン交換樹脂よりなっている。上層 (容量で15~25%) は、a) 架橋度がより高い ($\geq 2\%$) イオン交換樹脂またはb) 低架橋度 ($\leq 2\%$) であるが、そのスルホン酸基の1~25モル%がアルキル-SH (例えばドイツ特許出願公開第3,619,450号または米国特許第334,940,089号明細書中に記載されているメルカプトエチルアミン類) (イオンの固定) を持つ化合物で覆われている樹脂からなっている。

【0010】 従って、本発明は

a) 樹脂床全体容積の75%~85%を占める下層部

が低架橋度 ($\leq 2\%$) の樹脂、及び

b) 該樹脂床全体容積の15%~25%を占める上層部が、より高度の架橋度 ($\geq 2\% \leq 4\%$) を持ち、さらにそれが持つスルホン酸基の1~25モル%がアルキル-SH単位を持つ化合物で覆われていてもよい (イオンの固定) 樹脂、または

c) 低架橋度 ($\leq 2\%$) であるが、それが持つスルホン酸基の1~25モル%がアルキル-SH基単位 (イオンの固定) を持つ化合物で覆われている樹脂のいずれかからなることを特徴とする。ゲル状またはマクロポーラス状スルホン酸型イオン交換樹脂を柱状の固定床反応器に充填した、フェノールとアセトンからビスフェノール A を製造するための固定床反応器の容積/時間収率を増加させるためのイオン交換樹脂床に関する。

【0011】水力学の面からは、本発明による樹脂床はあたかも上層部の剛性に富む樹脂だけが反応器に充填されているかのような挙動をしめす。すなわち該反応器の容積はもはや充填物により引き起こされる水力学上の問題で決定されるものではなく、そのかわりにアセトンの転化率で決定されるようになる。

【0012】a) と c) よりなる層は、BPA 合成時の好ましい水力学特性に加えて、驚くべきことに、ゆるやかに架橋 ($\leq 2\%$) され、かつそのスルホン酸基の一部にアルキル-SH種がイオンの固定されているイオン交換樹脂だけを充填した樹脂床と同じ優れた反応性と選択性を示す。

【0013】a) + c) よりなるイオン交換樹脂層の最上層部が失活した場合、その部分が小容量であるので、経済的合理性に従って、その部分を再生してもよいし、廃棄してもよい。

【0014】架橋度がより高い樹脂からなる上部層のスルホン酸基を部分的に (1~25モル%レベル) アルキル-SH単位 (例えばメルカプトエチルアミン、チアソリジン) で覆った a) + b) 型の層は、優れた水力学特性は持っているが、a) + c) 型の層がもつ優れた反応性挙動と選択性挙動を示さない。

【0015】該修飾型、非修飾型のイオン交換樹脂を公知の方法 (例えば、米国特許第3,394,089号またはドイツ国特許出願公開第3,619,450号明細書記載の方法) で製造し、公知の方法及び装置を用いビスフェノール A を連続的に製造した。

【0016】本発明によるビスフェノール A 合成用のイオン交換樹脂床は、BPA 合成での水圧特性、選択性および反応性に対して最適性能を示した。

【0017】

1. 反応用混合液供給速度
反応器での圧力損失
アセトン転化率
反応の選択性
2. 反応用混合液供給速度

*【実施例】図1は反応器の形式、組み立て法、操作方法を示すものである。

【0018】フェノール、循環させる母液 (フェノール、ビスフェノール A 及び副生成物よりなる) 及びアセトンの混合物を管 (1) から反応器の上部に注入した。

【0019】該反応器には通常その全容積の50から80%の間でイオン交換樹脂 (5) が充填されている。下部の円錐部 (6) には樹脂床の支持体として鉍物質の層がある。該反応混合液は固定床の中を下方に向かって流れる。また該反応液は反応器下端から排出され、しかる後仕上げられる。

【0020】該供給容量は通常空気作動の制御弁 (2) と流量計 (3) で制御される。供給温度は55から62°Cの間になるようにし、排出温度は75から85°Cの間になるようにした。該反応器は断熱条件下で操作し、熱損失は保温材及びバックアップ加熱で回避した。またレバチット床による圧力損失は反応器 (4) 上部で測定した。安全の理由から、該レバチット床によって引き起こされる圧力損失が2バールに達した時、該反応混合液の供給が停止されるようにした。反応器に供給される反応用混合液の重量組成は下記制限内で変えることができる。：フェノール 75~85重量%、ビスフェノール A 及び副生成物 12~20重量%、アセトン 2~6重量%。

【0021】実施例1

断面積が25m²で円筒状部の高さが5mの図1で示される形式の反応器に、架橋度が2%でフェノールで湿らせた非修飾型の樹脂を100m³ 充填した。

【0022】該反応器に17m³/時で反応用混合液を供給した。(供給温度 60°C) 下記の性能データが測定された。

【0023】

反応器での圧力損失 1.7バール
反応器でのアセトン転化率 96.5%
反応の選択性 96%

この反応器床ではさらに数百リットル供給速度を上げると圧力が指数的に上昇してしまい、安全遮断が作動するようになるため、該供給速度を上げることはできない。

【0024】実施例2 (層形式 a)

実施例1の反応器に架橋度が2%であるフェノールで湿らせた非修飾型のイオン交換樹脂80m³ を充填し、さらに架橋度が4%であるフェノールで湿らせた非修飾型の樹脂20m³ を充填した。該樹脂床のBPAの合成における性能データが下記の如く測定された。：

17m³/時 (60°C)

0.1バール

96.0%

95.1%

20m³/時

反応器での圧力損失 : 0.15 バール
 アセトン転化率 : 93.0%
 反応の選択性 : 94.5%

実施例3 (層形式 a) 修飾型) : 実施例1記載の反応器に架橋度2%のフェノールで湿らせた非修飾型イオン交換樹脂を8.0 m³ 充填し、しかる後架橋度が4%でそれが持つスルホン酸基の3モル%がメルカプトエチルア

反応用混合液供給速度 : 20 m³ / 時 (60°C)
 反応器での圧力損失 : 0.15 バール
 アセトンの転化率 : 96.9%
 反応の選択性 : 97.9%

実施例4 (層形式 b)

実施例1記載の反応器に架橋度2%のフェノールで湿らせた非修飾型イオン交換樹脂を8.0 m³ 充填し、しかる後架橋度が2%でそれが持つスルホン酸基の15モル%※

* ミンで覆われたフェノールで湿らせた樹脂2.0 m³ を充填した。

【0025】該樹脂床のBPAの合成における性能データが下記の如く測定された。:

20 m³ / 時 (60°C)
 0.15 バール
 96.9%
 97.9%
 ※がメルカプトエチルアミンで覆われたフェノールで湿らせた樹脂2.0 m³ を充填した。

【0026】該樹脂床の性能データが下記の如く測定された。:

1. 反応用混合液供給速度 : 17 m³ / 時 (60°C)
 反応器での圧力損失 : 0.25 バール
 アセトンの転化率 : 99.9%
 反応の選択性 : 98.5%
 2. 反応用混合液供給速度 : 23 m³ / 時 (60°C)
 反応器での圧力損失 : 0.6 バール
 アセトンの転化率 : 97.5%
 反応の選択性 : 98.0%

【図面の簡単な説明】

【図1】反応器の略図である。

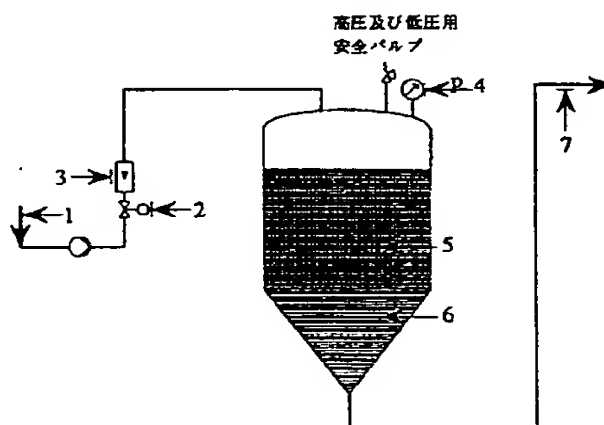
【符号の説明】

- 1 反応用混合物注入管
 2 空気作動型制御弁

- ★ 3 流量計
 4 反応器
 5 イオン交換樹脂
 6 下部円錐部

★

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 アルフレート・アイテル
 ドイツ41539ドルマーゲン・バーンホフシ
 ユトラーセ15

(72)発明者 クラウス・ブルフ
 ドイツ47800クレーフェルト・リヒャルト
 シュトラウス・シュトラーセ21

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	9807/ JC-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/04021	国際出願日 (日.月.年) 07.09.98	優先日 (日.月.年) 08.09.97	
出願人(氏名又は名称) 株 式 会 社 日 本 触 媒			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
 - ☐ この国際出願と共に提出されたもの
 - ☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
 - ☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
 - ☐ この国際調査機関が書換えたもの
4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.[°] C07B 61/00, 41/02, 41/04, 37/04,
C07C 41/03, 45/64, 67/26, 67/343,
B01J 31/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.[°] C07B 61/00, 41/02, 41/04, 37/04,
C07C 41/03, 45/64, 67/26, 67/343,
B01J 31/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 54-148705, A (バーレン・テクノロジー), 2 1. 11月. 1979 (21. 11. 79) & DE, 291708 5, A1	1 2-13
X A	J P, 58-117208, A (チェコスロヴァキア・アカデミー ・ヴェド), 12. 7月. 1983 (12. 07. 83) & DE, 2548681, A1 & FR, 2300073, A1 & US, 41 27732, A	1 2-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 11. 98

国際調査報告の発送日

08.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西川 和子

4 H

7 4 1 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

(P) $\frac{1}{2} \leq \alpha < 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 1 - \alpha$. $\lambda = 1$, $\mu = 1$, $\nu = 1$.

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 6-320009, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 22. 11月. 1994 (22. 11. 94) & DE, 43 12039, A1 & EP, 621252, A1 & US, 53958 57, A	1 2-13
X A	JP, 6-70785, A (日新製鋼株式会社), 15. 3月. 1994 (15. 03. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 2-13
PX	JP, 9-290163, A (三井東圧化学株式会社), 11. 11月. 1997 (11. 11. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)